Zur

Kenntnis der Imidazole.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht

von

B. Gesell

aus Chemnitz.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1890.

Referent: *Privatdozent Dr. Töhl.*

Herrn

Privatdozent Dr. W. Marckwald

aus Hochachtung

gewidmet.

Nach dem Vorschlage von A. Hantzsch [1]) bezeichnet man mit dem Namen Azole: „alle diejenigen stickstoffhaltigen Verbindungen vom Typus des Pyridins, in welchen eine Doppel-Methingruppe $(CH)_2$ des Pyrindinringes durch ein zweiwertiges Radikal ($\overset{II}{R}$) ersetzt ist". Man unterscheidet, „je nachdem das fremdartige Radikal eine mit dem Stickstoff des Ringes nicht in Verbindung stehende oder eine demselben benachbarte Doppel-Methingruppe vertritt", echte Azole und Isazole. Zu ersteren gehören die Oxazole, Thiazole, Selenazole, Imidazole (Glyoxaline), zu den Isazolen die Isoxazole, Isimidazole (Pyrazole).

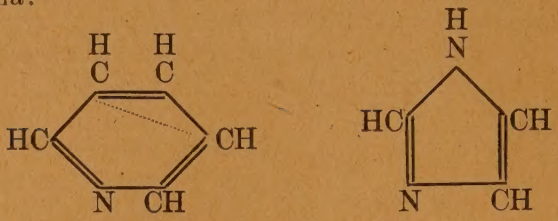
Die vorliegende Arbeit nun beschäftigt sich mit einem neuen substituierten Imidazol, und es sei mir daher gestattet, zunächst in kurzen Zügen darzulegen, welche Verbindungen bisher aus dieser Körperklasse bekannt geworden sind.

Ein Imidazol leitet sich vom Pyridin ab durch Ersatz zweier dem Stickstoffatom nicht benachbarten

---

[1]) Annalen für Chemie und Pharmacie 249, 1.

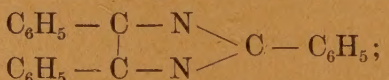
Methingruppen durch die Imidgruppe nach dem Schema:



Zu dieser Körperklasse gehören ausser einigen vereinzelten Derivaten die Glyoxaline und Lophine, sowie die sogenannten Anhydrobasen, in welchen der Imidazolkern mit einem Benzolkern verkettet ist.

Lophin.

Über die Konstitution dieser Verbindung, die man gewöhnlich durch Erhitzen von Hydrobenzamid [1]) darstellt, war man trotz der äusserst zahlreichen Untersuchungen auf experimentellem Wege bis zum Jahre 1880 noch völlig im Unklaren. Emil Fischer und H. Troschke [2]) stellten zuerst fest, dass das Lophin drei intakte Phenylreste enthält und nach dem Schema zusammengesetzt sein müsse:

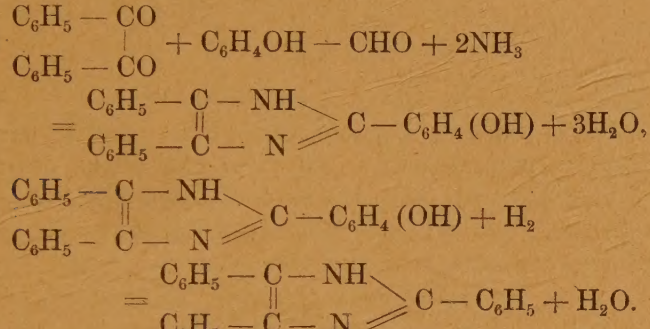


wobei sie allerdings die Frage bezüglich der Stellung des letzten Wasserstoffatomes und der Bindung noch offen lassen. E. Fischer kommt dann auch im folgenden Jahre gelegentlich einer Abhandlung über das Furforol [3]) noch einmal auf diese Formel zurück. Die Lösung der Frage geben Francis R. Japp und

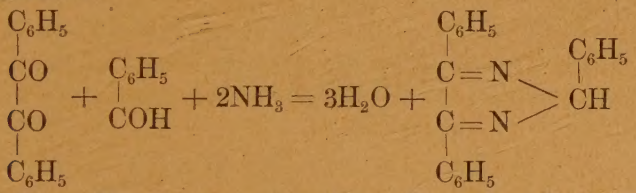
---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. X, 70.
[2]) Berichte XIII, 706.
[3]) Annalen 211, pag. 216.

H. H. Robinson[1]), indem sie durch Reduktion des von ihnen dargestellten hydroxilierten Lophins letzteres selbst gewinnen und so zu einer Formel gelangen, die sich sehr gut aus der Entstehungsgleichung erklären lässt:



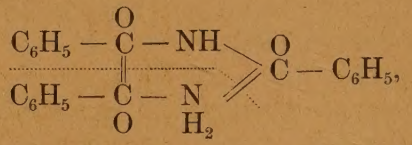
Gegenüber dieser Anschauung berichtet jedoch nur kurze Zeit später Br. Radziszewski[2]) über eine neue Reaktion, mit Hilfe deren er direkt zu dem Lophin gelangt und die er folgendermassen formuliert:



Eine Bestätigung für diese Formel sieht er in der Zersetzung des Lophins beim Erhitzen unter Luftabschluss mit Kaliumhydroxid in Benzoësäure und Benzylalkohol. Die Richtigkeit dieser Formel widerlegt wenige Monate darauf Francis R. Japp in einer ausführlichen Abhandlung[3]) und führt als neues Argument für seine Formel, die er Anhydro-

[1]) Ber. XV, 1268.
[2]) Ber. XV, 1493.
[3]) Ber. XV, 2410.

baseformel nennt, die Oxydation zu Benzamid und Benzdiamid an, die sich sehr wohl aus der Konstitution:



aber nicht aus der Radziszewski'schen Formel erklären lasse. Ferner führt er an, dass, falls das Lophin gemäss der Radziszewski'schen Annahme konstituiert sei und demnach einen Benzaldehydrest enthalte, es bei der Spaltung durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei hoher Temperatur in Benzaldehyd resp. dann in Toluol zerfallen müsste, während der Versuch Benzoësäure liefert. Ausserdem hält er die Thatsache, dass Lophin mit Kaliumhydroxid geschmolzen, in Benzoësäure und Benzylalkohol zerfällt, für keine Bestätigung der Radziszewski'schen Formel, da auch seine Formel dieselben Produkte bei dieser Reaktion erwarten liess.

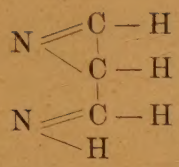
Gegen diese Japp'sche Konstitutionsformel ist späterhin auch kein bemerkenswerter Einwand erhoben worden und es sind daher die Lophine als Imidazole zu betrachten.

Glyoxaline.

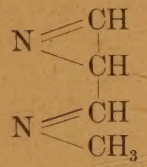
Glyoxalin wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal von Debus [1]) erhalten und analysirt. G. Wyss [2]) berührt zuerst die Frage der Konstitution und hält dann ein Jahr darauf [3]) die Formel für wahrscheinlich:

---

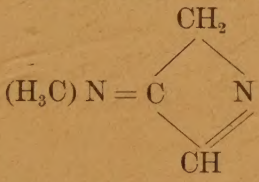
[1]) Annalen 107. 199.
[2]) Ber. X, 1543.
[3]) Ber. X, 1365.



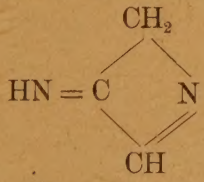
in der er eine Imidgruppe und ein dreiwertig an Kohlenstoff gebundenes Stickstoffatom annimmt. Er stellt neben anderen Derivaten auch ein Methyl- und Äthyl-Glyoxalin dar, denen er die entsprechenden Formeln, z. B.:



anweist. Nach einigen vorbereitenden Arbeiten von Wallach [1]) und Goldschmidt [2]) stellt O. Wallach [3]) die Identität von Oxalmethylin mit Methylglyoxalin fest und giebt diesem Körper die Formel:



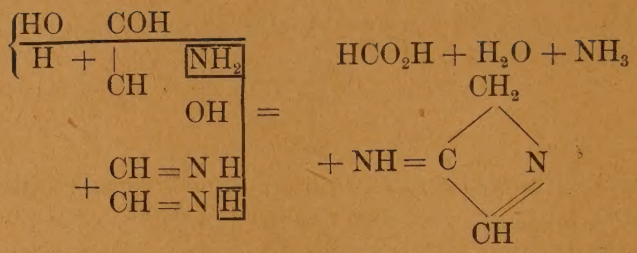
und entsprechend dem Glyoxalin die Formel:



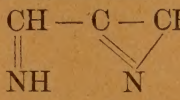
die er sich aus dem Glyoxal nach dem Schema ableitet:

---

[1]) Ber. XIV, 420.
[2]) Ber. XIV, 1844.
[3]) Ber. XV, 644.



und dann in einer ausführlicheren Abhandlung [1]) weiter erörtert. Zu ungefähr gleicher Zeit stellt Ljubawin [2]) die Formel auf:

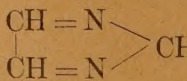


die er aus dem Glyoxal durch Einwirkung von Ammoniak in derselben Weise wie Wallach erklärt, dass erst ein Teil Glyoxal in Ameisensäure und Formaldehyd zerfällt und letzterer dann mit dem hypothetischen Körper $NH = CH - CH = NH$ reagiert nach den Gleichungen:

1) $CHO \,.\, CHO + 2NH_3 = NH = CH - CH = NH + 2H_2O$,

2) $NH{=}CH{-}CH{=}NH + CH_2O = N{=}C{-}CH{=}NH.$ (mit CH_2)

Br. Radziszewski [3]) erkennt zuerst den Zusammenhang zwischen Lophin und Glyoxalin und sieht letzteres für ein Lophin an, in dem die C_6H_5-Gruppen durch einzelne Wasserstoffatome ersetzt sind. Dementsprechend giebt er ihm die Formel:

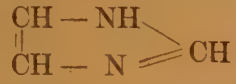


[1]) Annalen 214. 323.

[2]) Prot. d. J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1882 (1), 161; vergl. auch Ber. XV, 1448.

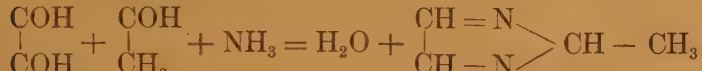
[3]) Ber. XV, 1494.

Francis R. Japp[1]) glaubt jedoch, dass seine Anhydrobaseformel:



aus mehreren, allerdings nicht experimentell bewiesenen Gründen, aufrecht erhalten werden müsse.

Vermutlich ohne etwas von dieser Arbeit gewusst zu haben, teilt hierauf Br. Radziszewski[2]) die Synthese des Paraoxalmethylins aus Acetaldehyd, Glyoxal und Ammoniak mit und hält deshalb nach der Gleichung:



nur diese Formel für richtig.

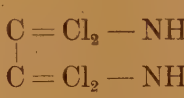
In Entgegnung hierauf plaidirt Francis R. Japp[3]) nochmals für seine Formel, da diese alle von Wallach entdeckten Derivate der Glyoxaline leicht erklärt und alle experimentellen Nachweise doch zweifellos andeuten, dass die Oxaline alkylsubstituierte Glyoxaline sind und dass zwar dies Alkyl doch wahrscheinlich am Stickstoff der Imidgruppe sitzt.

Alles dies ist jedoch nicht imstande, Br. Radziszewski zu überzeugen, wie er in einer weiteren Abhandlung[4]) erklärt, sondern aus mehreren angeführten Gründen bleibt er bei seiner alten Formel. Dieselbe widerlegt aber O. Wallach[5]), indem er auf die zum Teil neu gefundene Thatsache hinweist, dass das Glyoxalin keine tertiäre, sondern eine sekundäre Base ist. In dieser ausführlichen Arbeit berichtet

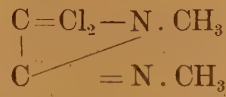
---

[1]) Ber. XV, 2418.
[2]) Ber. XV, 2706.
[3]) Ber. XVI, 284.
[4]) Ber. XVI, 487.
[5]) Ber. XVI, 537.

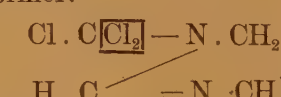
er noch über ein von ihm dargestelltes Benzylglyoxalin und giebt Andeutungen über den Verlauf der Reaktionen, mit Hilfe deren man sich die scheinbar gegen die Anhydrobaseformel sprechende Bildung des Monochloroxalmethylins aus Dimethyloxamid mittelst Phosphorpentachlorid erklären könne. Es entsteht nämlich ein Tetrachlorid zunächst von der Formel:



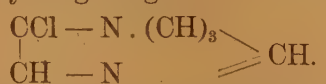
Aus diesem kann durch Salzsäure-Abspaltung das Chlorid:



sich bilden. Nimmt man an, dass die nascierende Salzsäure die Bindung der beiden mit einander verknüpften Kohlenstoffatome unter Addition von 1 Molekül Salzsäure sprengt, so käme man z. B. zu folgender Formel:



Aus dieser Verbindung würde man nach Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure sofort zum Monochloroxalmethylin gelangen:



Die folgenden Jahre brachten über diesen Gegenstand nichts wesentlich Neues, bis 1889 A. Wohl und W. Marckwald in ihrer Arbeit „Über Kondensationsprodukte aus Amidoacetal“ [1]) die Kon-

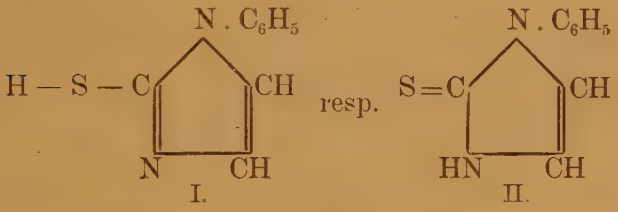
[1]) Ber. XXII, 568 und 1353.

stitution der Glyoxaline durch eine neue Synthese derselben mit Sicherheit aufklärten. In dieser Abhandlung berichten die Forscher über ein Kondensationsprodukt aus Acetalylphenylthioharnstoff, den sie durch Zusammenbringen von Amidoacetal mit Phenylsenföl erhalten hatten.

Diese Verbindung ging beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure unter Abspaltung von Alkohol über in einen Körper von der Zusammensetzung $C_9H_9N_2S$ entsprechend der Gleichung:

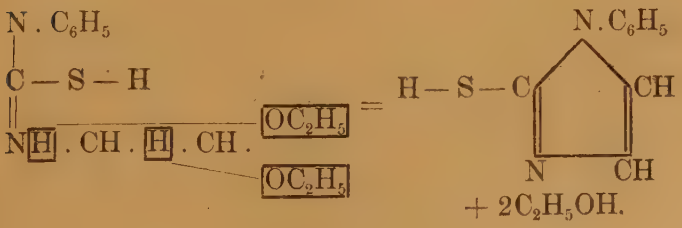
$$C_{13}H_{20}N_2SO_2 - 2C_2H_6O = C_9H_9N_2S.$$

Für diese Verbindung ergaben sich nach Untersuchung der möglichen Arten der Kondensation nur die beiden Formeln:

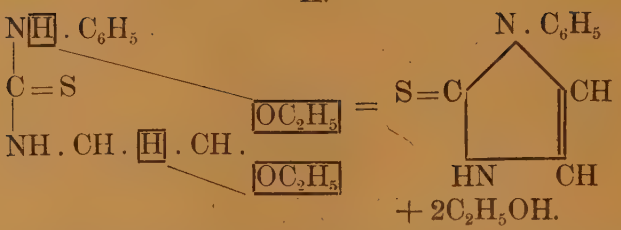


je nachdem der Thioharnstoff in der einen oder anderen tautomeren Form aufgetreten war, entsprechend den Gleichungen:

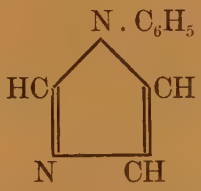
I.



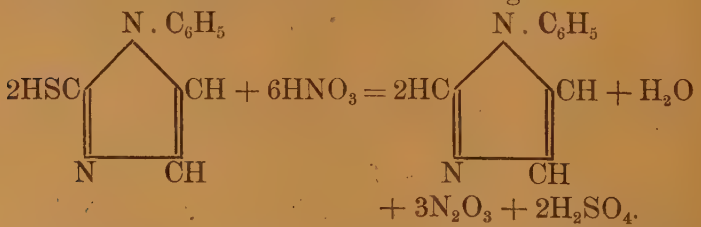
II.



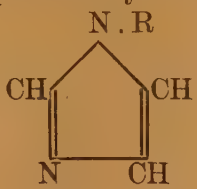
Jedoch fanden die Forscher, dass die meisten ihrer Versuche für die Formel I sprachen. Sie betrachteten deshalb die Verbindung als das Mercaptan einer Base:



die sie dann auch daraus durch Oxydation des Schwefels erhielten nach der Gleichung:



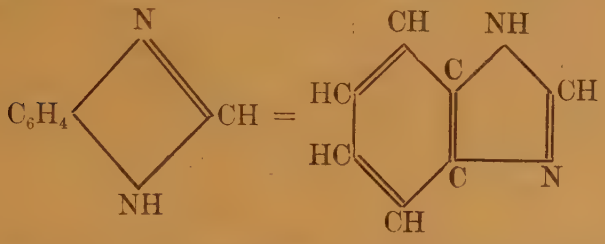
Indem sie dieselbe Reihe von Untersuchungen auch ausgehend vom Methylacetalylthioharnstoff ausführten, gelangten sie zum Methylimidazol und bewiesen durch dessen Identität mit Methylglyoxalin endgültig die Japp'sche Glyoxalinformel:



Zu den Imidazolen gehören schliesslich noch die

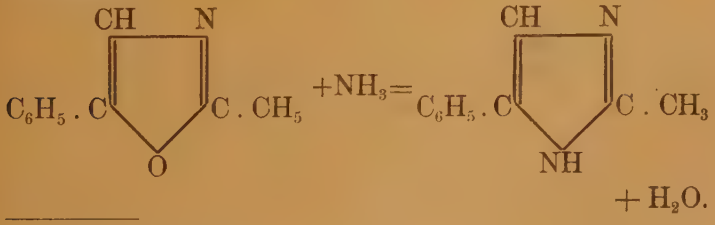
Anhydrobasen,

die durch Kondensation der Orthodiamine mit Fettsäuren dargestellt worden sind. Sie enthalten jedoch nicht den reinen Imidazolkern, sondern diesen verbunden mit dem Benzolkern und besitzen nach Hantzsch und J. H. Weber[1]) die Konstitution:



Nach dem Vorschlage von Hantzsch sind sie als Benzimidazole zu bezeichnen.

Von den vereinzelt in der Litteratur angegebenen Derivaten des Imidazols mag nur noch eins Erwähnung finden, nämlich das von Max Lewy[2]) dargestellte meso-Methylphenylimidazol (Phenylglyoxaläthylin). Er erhielt diese Verbindung, indem er das Sauerstoffatom im Methylphenyloxazol durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak durch die Imidgruppe ersetzte und formulierte diese Reaktion folgendermassen:

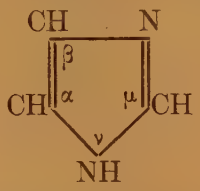


[1]) Ber. XX, 3118.
[2]) Ber. XXI, 2142.

Zur

Nomenklatur

der Substitutionsprodukte des Imidazols sei bemerkt, dass man nach dem Vorschlage von Hantzsch[1]) die in der Mitte zwischen dem Stickstoffatom und der Imidgruppe gelegene Methingruppe mit μ (meso), die beiden anderen mit α und β bezeichnet, während man einen in der Imidgruppe substituierten Körper ein ν-Derivat nennt nach dem Schema:



Wir kennen demnach jetzt von am Stickstoff alkylirten Imidazolen aus der Fettreihe das Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Amyl-Imidazol und aus der aromatischen Reihe das von Wohl und Marckwald gefundene Phenylimidazol, sowie das von O. Wallach dargestellte Benzylimidazol. Es schien nun von Interesse, auch andere aromatische Radikale zu substituieren, und ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, mittelst der Wohl-Marckwald'schen Synthese zu einem p.-Toluylimidazol zu gelangen. Im folgenden experimentellen Teil soll über die Lösung dieser Aufgabe berichtet werden.

[1]) Annalen 249, 1.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Das

p.-Toluylsenföl

wurde nach A. W. v. Hofmann[1]) durch Erhitzen von p.-Ditoluylthioharnstoff mit Phosphorsäure dargestellt.

Das

Amidoacetal

wurde nach der von A. Wohl[2]) und darauf von L. Wolff[3]) angegebenen Methode in etwas modificierter Weise bereitet. Zunächst wurde durch Einwirkung von Dichloräther auf Natriumalkoholat das Monochloracetal dargestellt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3 . Cl_2 \end{matrix} > O + C_2H_5ONa = NaCl + CH_2 . Cl . CH . \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Dies wurde mit alkoholischem Ammoniak im Autoklaven zehn Stunden lang auf 125 bis 130° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Chlor-

[1]) Ber. XV, 985.
[2]) Ber. XXI, 616.
[3]) Ber. XXI, 1481.

ammonium wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Diese wässerige Lösung des Amidoacetals wurde nach Umschütteln mit Äther und Abgiessen desselben von der Hauptmasse der Verunreinigungen befreit und schliesslich mit Kaliumcarbonat zur Abscheidung der Base versetzt. Das so erhaltene Öl wurde mit Kali getrocknet und fraktioniert destilliert.

Acetalyl-p.-Toluylthioharnstoff.

Amidoacetal und p.-Toluylsenföl lagern sich direkt zusammen unter Bildung von dem Thioharnstoff nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{NCH_2 . CH . \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}} \end{array} + \begin{array}{l} \mathrm{N . C_6H_4 . CH_3} \\ \| \\ \mathrm{C = S} \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} \mathrm{NH . C_6H_4 . CH_3} \\ | \\ \mathrm{C = S} \\ | \\ \mathrm{NH . CH_2 . CH . \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}} \end{array}$$

Ich trug das Senföl in die berechnete Menge Amidoacetal ein; es löste sich unter starker Erwärmung auf und es entstand ein gelbliches Öl, das zunächst selbst in einem starken Kältegemisch nicht fest wurde. Auch nach Monate langem Stehen im Exsiccator wurde es nur dickflüssig. Als aber aufs Sorgfältigste genau abgewogene Mengen der Base und des Senföls im Exsiccator der Winterkälte ausgesetzt wurden, erstarrte die Masse nach zwei Tagen zu rosettenförmig angeordneten Krystallgruppen. Dieser Kuchen wurde erst auf porösen, ungebrannten Thontellern ausgebreitet und gepresst. Die so behandelte weisse Masse zeigte einen Schmelzpunkt von 46°.[1])

[1]) Die Temperaturangaben sind durchweg unkorrigirt.

Sie wurde dann nochmals zwischen Filtrierpapier gepresst, bis sie auf diesem keinen Ölfleck mehr zurückliess; sie schmolz dann bei 54—56°. Schliesslich wurde sie noch mit Wasser und Ligroin behandelt und analysiert. Wie die Schwefelbestimmung zeigte, war sie immer noch durch Senföl verunreinigt, weshalb der Schwefelgehalt zu hoch ausfiel. Die Substanz umzukrystallisieren gelang nicht, da sie in den meisten Lösungsmitteln eminent löslich war, beim Verdunsten derselben oder aber beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser oder der Benzollösung mit Ligroin stets ölig erhalten wurde.

Schwefelbestimmung.

0,1771 g Substanz gaben 0,1525 g $BaSO_4$. Hieraus berechnet sich S = 11,82 %, während die Formel $C_{14}H_{22}N_2SO_2$ | S = 11,35 % verlangt.

Additionsprodukt des p.-Toluylacetalylthioharnstoffes und Pikrinsäure.

Nach einer schon von W. Marckwald gemachten, aber nicht veröffentlichten Beobachtung, von der er mich durch Privatmitteilung in Kenntnis zu setzen die Güte hatte, giebt Phenylacetalylthioharnstoff mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag, der von diesem Forscher nicht weiter untersucht wurde. Ich brachte daher den oben beschriebenen p.-Toluylacetalylthioharnstoff mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammen. In concentrierter Lösung fiel sofort, in verdünnter nach einiger Zeit ein äussert voluminöser Niederschlag von intensiv zitronengelber Farbe. Derselbe wurde abgesaugt und mit etwas Alkohol und Äther gewaschen. Diese

Verbindung ist wenig löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Wasser und Ligroin. Sie schmilzt bei 205°. Wie die Analyse zeigt, stellt sie ein Additionsprodukt von 1 Molekül p.-Toluylacetalylthioharnstoff und 1 Molekül Pikrinsäure dar, besitzt also die Formel:

$$C_{14} . H_{22} . N_2SO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

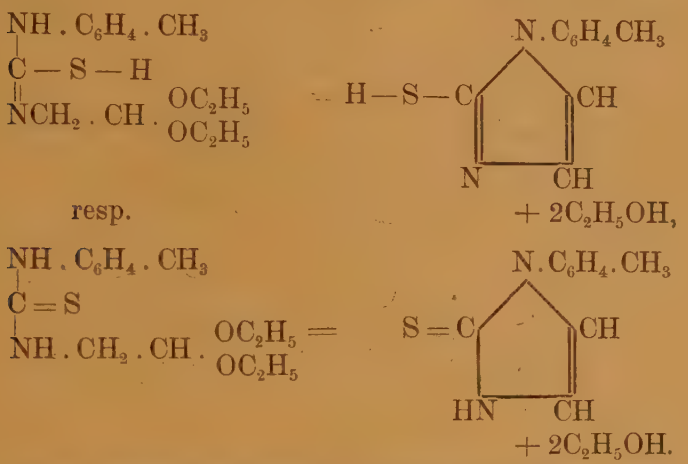
Stickstoffbestimmung.

0,2238 g Substanz gaben bei 18° und 748 mm Druck 26,7 ccm Stickstoff. Demnach berechnet sich N 13,82%, während die Formel $C_{14}H_{22}N_2SO_2C_6H_3N_3O_7$ verlangt 13,69%.

v.-p.-Toluylimidazolyl-μ.-mercaptan.

Zur Kondensation des Harnstoffes wurde das durch Zusammenbringen von Base und Senföl erhaltene Öl mit ungefähr der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, um das sonst so heftig auftretende Stossen zu vermeiden, unter Zugabe von Glaskapillaren. Beim Erkalten schieden sich schwach violett gefärbte Blättchen aus, die sich auf Zusatz von Wasser noch bedeutend vermehrten. Nach dem Absaugen wurden dieselben zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst. Aus der filtrierten Lösung fällte Salzsäure schöne, silberglänzende Blättchen, die zu allen weiteren Versuchen genügend rein sind. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol und auch in den übrigen Lösungsmitteln in der Kälte kaum löslich. Jedoch löst sie sich leicht in verdünnten Alkalien, ist aber unlöslich in Ammoniak. Sie schmilzt bei 205° unter teilweiser Zersetzung. Die Eigenschaften des Körpers, sowie seine Zusammen-

setzung zeigen, dass seine Bildung in analoger Weise erfolgt ist, wie die Kondensation des Phenylacetalylthioharnstoffes nach den Untersuchungen von A. Wohl und W. Marckwald — also nach der Gleichung:



Der Mercaptancharakter der Verbindung prägt sich in der Löslichkeit derselben in Alkalien aus.

Mit den Salzen der schweren Metalle entstehen zum Teil gefärbte, amorphe Niederschläge. Das Silbersalz zersetzt sich schon beim Fällen aus heisser, wässeriger Lösung und ergab deshalb beim Analysieren keine übereinstimmenden Resultate.

Das zur Analyse wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisierte, einen wundervollen Silberglanz zeigende Mercaptan lieferte auf die Formel $C_{10}H_{10}N_2S$ stimmende Zahlen.

Eine Verbrennung, die wie alle folgenden wegen der Abscheidung schwer verbrennlicher Kohle im Sauerstoffstrom mit Bleichromat ausgeführt werden musste, ergab:

0,2220 g Substanz gaben 0,5145 g Kohlensäure und 0,0977 g Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
C =	63,16	63,21 %
H =	5,26	5,89 %

Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
S =	16,84	16,57 %

0,1615 g Substanz gaben 0,1949 g $BaSO_4$.

Verbindung des Mercaptan mit Platinchlorid.

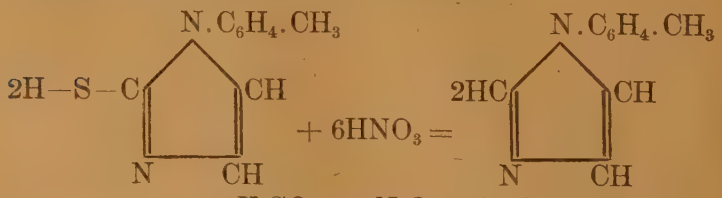
Platinchlorid fällte aus der alkoholischen Lösung des Mercaptans einen orangefarbenen Niederschlag, der sich nicht in Wasser und Alkohol löste. Die Analyse führte zu der Formel: $(C_{10}H_{10}N_2S)_2PtCl_4$.

Platinbestimmung.

0,2300 g Substanz hinterliessen 0,0620 g Platin. Daraus berechnet sich Pt = 26,96 %, während die Formel 27,14 % verlangt.

v.-p.-Toluylimidazol.

Um diese Verbindung, die also nach der alten Bezeichnung ein p.-Toluylglyoxalin zu nennen wäre, aus dem oben beschriebenen Mercaptan zu erhalten, sollte analog der Wohl-Markwald'schen Reaktion der Schwefel durch Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt werden gemäss der Gleichung:



Wie der Versuch zeigte, ging auch diese Reaktion vollständig glatt und quantitativ von statten. Das fein pulverisierte Mercaptan wurde in einem weiten Kolben mit langem Halse mit der 16fachen Gewichtsmenge 10 % Salpersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit trat eine plötzliche Lösung und zugleich unter Entwickelung von salpeteriger Säure eine äusserst stürmische Reaktion ein, die durch sofortiges Einstellen in kaltes Wasser gemildert werden musste. Bei Anstellung des Versuches muss der Zeitpunkt der Reaktion sorgfältigst beobachtet werden, da sonst die ganze Flüssigkeitsmenge explosionsartig aus dem Gefäss geschleudert wird. Die klare Lösung wurde dann in einer Porzellanschale zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure eingedampft. Es restierten neben freier Schwefelsäure lange weisse Nadeln des Nitrats der Base. Um aus diesem die Base selbst zu gewinnen, wurde mit Wasser aufgenommen und Natronlauge zugesetzt. Es fielen gelblich weisse Flocken, die durch Ausschütteln mit Äther extrahiert wurden. Die ätherische Lösung wurde über Stangenkali getrocknet und destilliert. Nachdem der Äther übergegangen war, stieg das Thermometer sofort auf 285 °, bei welcher Temperatur es auch konstant verblieb. Das überdestillirte Imidazol erstarrte in der Vorlage sofort zu gelblich weissen, rosettenförmig angeordneten Krystallen, die einen intensiven Pilzgeruch besitzen. Diese neue Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und hat einen ausgesprochenen basischen Charakter. Mit Säuren bildet sie schön krystallisierende, zumeist leicht lösliche Salze.

Die Analyse ergab:

0,2658 g Substanz gaben 0,7378 g Kohlensäure und 0,1600 g Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{10}H_{10}N_2$:		Gefunden:
C =	75,95	75,70 %
H =	6,33	6,69 %

v.-p.-Toluylimidazol-Pikrat.

Diese Verbindung wird beim Fällen aus alkoholischen Lösungen in prachtvollen, goldglänzenden Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich unlöslich sind und bei 179° schmelzen. Sie ist nach der Formel $C_{10}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$ zusammengesetzt.

Stickstoffbestimmung.

Berechnet:		Gefunden:
N =	18,13	18,45 %

0,2547 g Substanz gaben bei 19° und 768 mm Druck 39,6 ccm Stickstoff.

v.-p.-Toluylimidazol und Platinchlorid.

Platinchlorid gab in verdünnter, salzsaurer und alkoholischer Lösung keine Fällung, jedoch fiel aus konzentrierter saurer Lösung ein krystallinischer gelber Niederschlag, der in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich ist. In feuchtem Zustande ist diese Verbindung gegen Wärme sehr empfindlich und musste deshalb im Exsiccator getrocknet werden. Sie ist ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{10}N_2) . H_2PtCl_6$.

Platinbestimmung.

Berechnet:		Gefunden:
Pt =	26,81	26,57 %

0.2303 g Substanz gaben 0.0612 g Platin.

ν.-p.-Toluylimidazol und Silbernitrat.

Silbernitrat gab mit der alkoholischen Lösung der Base zunächst keinen Niederschlag; auf Zusatz von Wasser fiel jedoch ein weisser, körnig krystallinischer Körper, der unzersetzt schmolz und beim Erkalten in schönen, glänzenden, derben Krystallen erstarrte.

Die Analyse ergab die Formel: $(C_{10}H_{10}N_2)AgNO_3$.

Silberbestimmung.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 22,22	22,24 %

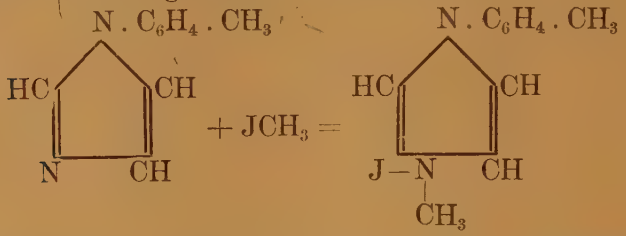
0,2145 g Substanz gaben 0,0477 g Silber.

ν.-p.-Toluylimidazol-μ.-Jodmethylat.

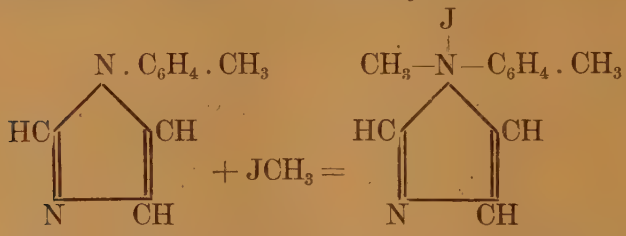
Da Wohl und Marckwald bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylimidazol nur einen nicht krystallisierenden Syrup erhalten hatten, die Additionsprodukte in der Fettreihe aber zumeist alle bekannt waren, so war es nicht ohne Interesse, diese neue Base nach dieser Richtung hin zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von Imidazol in Chloroform mit einem Überschuss von Jodmethyl einen Tag lang stehen gelassen. Äther fällte beim Reiben mit dem Glasstabe aus dieser Lösung feine weisse Nadeln, die nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Äther völlig analysenrein waren. Sie sind unlöslich in Äther und in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels können sie in vorzüglicher Ausbildung erhalten werden. Sie schmelzen bei 90°. Zur Erklärung der Konstitution

dieser Verbindung muss man annehmen, dass entweder das dreiwertig an zwei Kohlenstoffatome gebundene Stickstoffatom fünfwertig wird und die Addition dann geschieht nach der Gleichung:



oder dass das bereits mit der Seitenkette verbundene Stickstoffatom noch das Jodmethyl addiert:



Selbst ganz konzentrierte Kalilauge bleibt ohne Einwirkung auf die Verbindung, die also als das Salz einer quaternären Base angesehen werden muss.

Jodbestimmung.

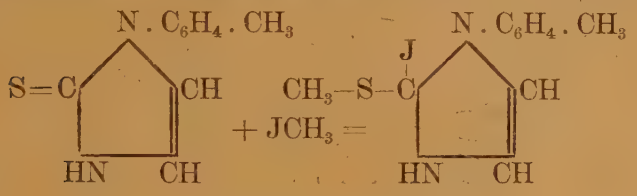
Berechnet nach der Formel $(C_{10}H_{10}N_2)J.CH_3$:		Gefunden:
J =	42,24	42,29 %

0,2000 g Substanz gaben 0,1565 g Jodsilber.

v.-p.-Toluylimidazolyl-μ.-methylsulfidjodhydrat.

Das Mercaptan wurde mit wenig absolutem Alkohol übergossen und etwas mehr als die äquivalente Menge Jodmethyl zugegeben; es trat sofortige Lösung

ein. Nach eintägigem Stehenlassen fällte Äther beim Reiben mit dem Glasstabe kleine weisse Nadeln, die nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Trocknen im Exsiccatator völlig rein waren. Diese Verbindung ist leicht löslich im Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; sie schmilzt bei 95°. In Übereinstimmung mit den mehrfach zitierten Untersuchungen Wohl's und Marckwald's muss angenommen werden, dass in dieser Verbindung das Mercaptan in der tautomeren Form II reagiert und die Addition demnach erfolgt ist nach der Gleichung:



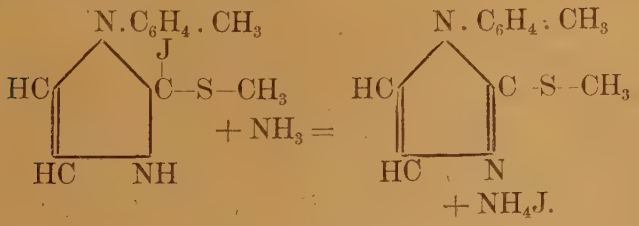
Jodbestimmung.

	Berechnet	Gefunden:
nach der Formel $C_{11}H_{13}N_2SJ$:		
	J = 38,25	37,94 %

0,2145 g Substanz gaben 0,1506 g Jodsilber.

ν.-p.-Toluylimidazolyl-μ.-methylsulfid.

Aus der wässerigen Lösung der eben beschriebenen Verbindung fällte Alkali eine Base entsprechend der Gleichung:



Die Base fällt sofort in schönen weissen Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Trocknen im Exsiccator völlig rein sind. Sie sind unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. aus denen sie durch Wasser wieder gefällt werden. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels können sie in vorzüglicher Ausbildung erhalten werden. Sie schmelzen bei 90° und sublimieren bei vorsichtigem Erhitzen in prachtvollen fächerähnlichen Gebilden.

Das Sulfid ist eine ziemlich starke Base und löst sich in Säuren leicht auf. Das salzsaure Salz krystallisiert leicht; das Nitrat, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist, krystallisiert erst nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator.

Das Pikrat wurde aus alkoholischen Lösungen als gelber Niederschlag erhalten, der in Wasser und Alkohol nicht unlöslich war und den Schmelzpunkt 140° zeigte.

Stickstoffbestimmung des Sulfids.

Berechnet nach der Formel $C_{11}H_{12}N_2S$:	Gefunden:
N = 13,72	13,82 %

0,2695 g Substanz gaben bei 16° und 726,5 mm Druck 31,3 ccm Stickstoff.

Der Versuch einer Schwefelbestimmung misslang jedoch, da selbst nach mehrstündigem Erhitzen im Einschlussrohr auf 200° nach Zusatz von Chlorbaryum nur eine kaum wahrnehmbare Trübung erfolgte. Es hatte sich also wohl eine Sulfonsäure gebildet, die selbst unter diesen Umständen noch unzersetzt blieb.

Doppelsalz mit Platinchlorid.

Platinchlorid gab aus salzsaurer Lösung einen orangefarbenen Niederschlag, der unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol ist und nach der Analyse die Zusammensetzung $(C_{11}H_{12}N_2S)H_2PtCl_6$ hat.

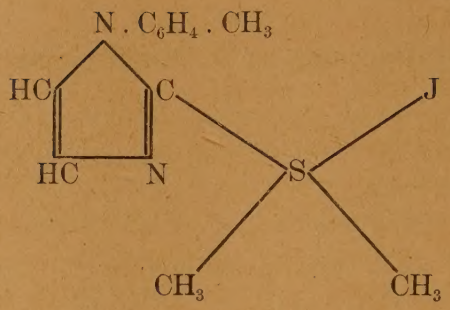
Platinbestimmung.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,87	23,85 %

Mit Goldchlorid giebt das Sulfid einen gelben Niederschlag.

ν.-p.-Toluylimidazolyl-μ.-dimethyl-sulfinjodid.

War der eben beschriebene Körper ein Sulfid, so musste er sich mit einem weiteren Molekül Jodmethyl zu einer Sulfiniumbase vereinigen. Das Sulfid wurde deshalb in Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Jodmethyl in kleinem Überschusse einen Tag lang stehen gelassen. Auf Zusatz von Äther blieb dann die Lösung zunächst klar; erst beim längeren Reiben mit dem Glasstabe fielen feine weisse Nadeln, die nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Trocknen völlig rein sind. Diese Verbindung ist unlöslich in Äther und kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser und krystallisiert aus einer mit Äther versetzten alkoholischen Lösung in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 162° schmelzen. Alkali wirkt in der Kälte nicht ein; erst beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge trat Zersetzung ein unter Entwickelung von Mercaptan. Der Körper ist also in der That ein Sulfiniumjodid von der Konstitution:

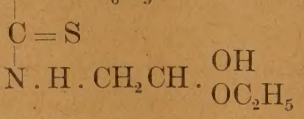


Jodbestimmung.

	Berechnet	Gefunden:
nach der Formel $C_{12}H_{15}N_2SJ$:		
	J = 36,71	36,66 %

0,1480 g Substanz gaben 0,1004 g AgJ.

Zum Schlusse versuchte ich noch das von Wohl und Marckwald erhaltene Zwischenprodukt:



auch in der Toluylreihe zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde der feste Harnstoff langsam in durch Eis und Salz auf −15° abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Nach einiger Zeit löste er sich darin — unter fortwährendem Umrühren — auf. Die Flüssigkeit wurde dann auf Eis gegossen und sehr vorsichtig mit Ammoniak versetzt — alle Operationen mussten natürlich im Kältegemisch vorgenommen werden. Nach vollendeter Neutralisation fielen weisse Flocken aus, die aber sofort schmierig wurden, sobald die Temperatur auf +10° stieg. Die neue Verbindung wurde dann durch Schütteln mit Äther extrahiert. Aus dieser ätherischen Lösung

nun gelang es mir nicht, zur Analyse genügende Mengen reiner Substanz zu gewinnen, da die Lösung noch sehr viel Schmiere enthielt und weder beim Verdunsten, noch auf Zusatz von Ligroin ein krystallisiertes Produkt lieferte. Selbst durch Filtrieren durch Tierkohle waren diese schmierigen Beimengungen nicht zu entfernen. Einige kleine weisse Nadeln, die sich nach langsamer Verdunstung einer mit Ligroin versetzten alkoholischen Lösung aus dem öligen Rückstande am Rande des Gefässes absetzten und rein zu sein schienen, zeigten den Schmelzpunkt 95°. Mit Platinchlorid gab die alkoholische, durch Tierkohle filtrierte Lösung einen gelben Niederschlag, der aber auch bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate — zu wenig Platin — lieferte, da anscheinend viel schmierige Substanz bei der Fällung mit niedergerissen wurde. Beim Erwärmen mit Salzsäure spaltete dies Zwischenprodukt leicht Alkohol unter Bildung des eben beschriebenen Mercaptans ab, so dass wohl kein Zweifel ist, dass in dem Produkte der Hauptsache nach ein dem von Wohl und Marckwald analog zusammengesetzter Körper von der oben angegebenen Konstitution vorlag.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der königl. landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Landolt, sowie Herrn Privatdozent Dr. Marckwald für das Interesse, das sie an meiner Arbeit nahmen, und die werthvollen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.